

BB

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 87103869.1

⑤① Int. Cl.: **C 07 D 333/38, A 01 N 43/10**

㉔ Anmeldetag: 17.03.87

③① Priorität: 29.03.86 DE 3610711

⑦① Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

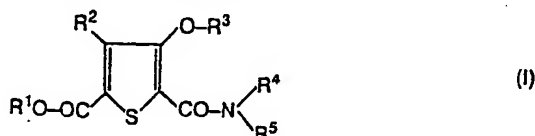
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.10.87
Patentblatt 87/43

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

⑦② Erfinder: **Daum, Werner, Dr., Bärenstrasse 18,**
D-4150 Krefeld (DE)
Erfinder: **Hänssler, Gerd, Dr., Am Arenzberg 58a,**
D-5090 Leverkusen 3 (DE)

⑤④ **Acyloxythiophen-carbonamido.**

⑤⑦ Neue Acyloxythiophen-carbonamide der Formel (I)



in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ die in der Beschreibung gegebenen Bedeutungen haben und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen.

Die neuen Acyloxythiophen-carbonamide der Formel (I) können z.B. hergestellt werden, wenn man geeignete 2-alkoxycarbonylsubstituierte 4-Hydroxythiophen-5-carbonamide mit geeigneten Acylierungsmitteln oder mit geeigneten Isocyanaten umsetzt. Einige können auch hergestellt werden, wenn man geeignete Hydroxythiophen-carbonamide in 1. Stufe mit Phosgen und in einer 2. Stufe mit geeigneten Aminen umsetzt.

EP 0 241 735 A2

5

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung Bas/bo/c
Ib

10

15

Acyloxythiophen-carbonamide

20

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Acyloxythiophen-carbonamide, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, vor allem als Fungizide.

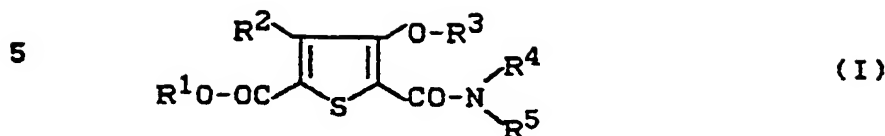
25

30

Es ist bereits bekannt, daß 2,5-Bis-(alkoxycarbonyl)-3,4-bis-(acyloxy)-thiophene und 2,5-Bis-(alkoxycarbonyl)-3-alkyl-4-acyloxythiophene fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. EP 32 748 und EP 93 384). Hier ist besonders das 2,5-Bis-(isopropoxycarbonyl)-3-methyl-4-(3-methylbenzoyloxy)-thiophen zu nennen, das bekannt ist aus T. Wada et al., Proceedings of the 10th Intern. Congress of Plant Protection, 20.-25.11.1983, Brighton, Vol 1, 400-407.

35

Es wurden neue Acyloxythiophen-carbonamide der allgemeinen Formel (I)



10 in welcher

R^1 für Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Fluoralkyl, Cyanalkyl, Alkenyl, Alkynyl oder für Cycloalkyl steht,

15 R^2 für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,

R^3 für Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder für den
20 Rest $-OC-Q$ steht, in dem

Q für Alkyl steht, das gegebenenfalls gleich oder verschieden durch Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylthioalkoxy, Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy und Halogenphenoxy substituiert ist; für Alkenyl, das gegebenenfalls gleich oder verschieden durch Halogen, Phenyl, Halogenphenyl und Halogenalkylphenyl substituiert ist; für Alkynyl; für Cycloalkyl; für Alkoxy, das gegebenenfalls substituiert ist durch
25 Halogen oder Cyan; für Phenyl, das gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl, Halogen-
30

35

alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl und Halogenalkylsulfonyl; für Pyridyl; für Monoalkylamino, wobei der Alkylteil gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen, Cyan, Alkoxycarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkanylenaminocarbonyl oder Oxaalkanylenaminocarbonyl; für 1-Cyancycloalkylamino; für Dialkylamino; für Alkanylenamino; für Oxaalkanylenamino; für N-Alkyl-N-phenylamino oder Phenylamino steht, worin jeweils der Phenylrest gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkanylendioxy, Halogenalkanylendioxy oder durch $-O-CHal_2-O-CHal_2-$ oder für Alkoxycarbonylamino steht,

R^4 für Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cyanalkyl, Fluoralkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Alkoxy steht,

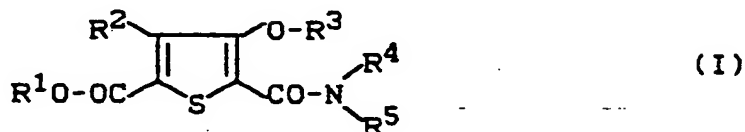
R^5 für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Fluoralkyl, Cyanalkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht,

oder

R^4 und R^5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an dem sie stehen, für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus stehen, welcher in der Alkylenkette durch weitere Heteroatome substituiert sein kann,

gefunden.

5 Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Acyloxythio-
phen-carbonamide der Formel (I)



in welcher

- 15 R^1 für Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Fluoralkyl, Cyanalkyl, Alkenyl, Alkynyl oder für Cycloalkyl steht,
- 20 R^2 für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
- 25 R^3 für Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder für den Rest -OC-Q steht, in dem
- 30 Q für Alkyl steht, das gegebenenfalls gleich oder verschieden durch Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylthioalkoxy, Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy und Halogenphenoxy substituiert ist; für Alkenyl, das gegebenenfalls gleich oder verschieden durch Halogen, Phenyl, Halogenphenyl und Halogenalkylphenyl substituiert ist; für Alkynyl; für Cycloalkyl; für Alkoxy, das gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen oder Cyan; für Phenyl, das gegebenenfalls

35

gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl, Halogenalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl und Halogenalkylsulfonyl; für Pyridyl; für Monoalkylamino, wobei der Alkylteil gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen, Cyan, Alkoxycarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkanylenaminocarbonyl oder Oxaalkanylenaminocarbonyl; für 1-Cyancycloalkylamino; für Dialkylamino; für Alkanylenamino; für Oxaalkanylenamino; für N-Alkyl-N-phenylamino oder Phenylamino steht, worin jeweils der Phenylrest gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkanylendioxy, Halogenalkanylendioxy oder durch $-O-CHal_2-O-CHal_2-$ oder für Alkoxycarbonylamino steht,

R^4 für Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cyanalkyl, Fluoralkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Alkoxy steht,

R^5 für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Fluoralkyl, Cyanalkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht,

oder

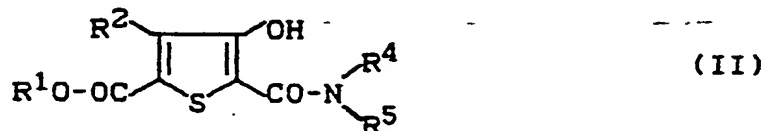
R^4 und R^5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an dem sie stehen, für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus stehen, welcher in der Alkylenkette durch weitere Heteroatome substituiert sein kann,

erhält, wenn man

5

a) ein 4-Hydroxythiophen-5-carbonamid der Formel (II)

10



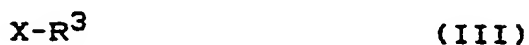
in welcher

15

R^1 , R^2 , R^4 und R^5 die obengenannten Bedeutungen haben,

mit einem Acylierungsmittel der Formel (III)

20



in der

25

R^3 die vorstehend genannte Bedeutung hat und

X für eine Abgangsgruppe, wie z.B. für Halogen steht,

umsetzt,

30

oder

b) Verbindungen der Formel (II) mit einem Isocyanat der Formel (IV)

35

OCN-Y

(IV)

5

in welcher

Y für Alkyl steht, das gegebenenfalls gleich oder verschieden durch Halogen, Cyan, Alkoxycarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkanylenaminocarbonyl, Oxaalkanylenaminocarbonyl substituiert ist; für 1-Cyancycloalkyl, Alkoxycarbonyl oder für Phenyl steht, das gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkanylendioxy, Halogenalkanylendioxy oder durch den Rest $-O-CHal_2-O-CHal_2-$,

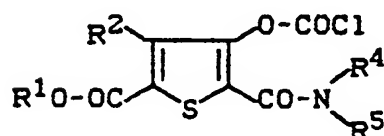
20

umsetzt,

oder wenn man

c) für den Fall, daß R^3 ein substituierter Aminocarbonylrest ist, in einer 1. Stufe ein Hydroxy-thiophen-carbonamid der Formel (II) mit Phosgen in Gegenwart einer tertiären organischen Base umsetzt und das gebildete 4-(Chlorcarbonyloxy)-thiophen-5-carbonamid-Derivat der Formel (V)

30



(V)

35

in der

R^1 , R^2 , R^4 und R^5 die obengenannten Bedeutungen haben,

mit einem Amin der Formel (VI)



in der

Y die oben angegebene Bedeutung hat und

Z für Wasserstoff oder für Alkyl steht oder

Y und Z zusammen für Alkanylen oder Oxyalkanylen stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer tertiären organischen Base, umgesetzt.

Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen Acyloxythiophen-carbonamide der Formel (I) biologisch aktiv sind.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Acyloxythiophen-carbonamide der Formel (I) eine bessere Wirksam-

keit gegen Schädlinge als die aus dem Stand der Technik
5 bekannten Verbindungen gleicher Wirkungsrichtung oder
konstitutionell ähnlichen Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Acyloxythiophen-carbonamide sind
durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind
10 Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R^1 für Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, für Alkoxy-
alkyl oder für Alkylthioalkyl mit je 1 bis 5 Kohlen-
stoffatomen je Alkylteil, für Fluoralkyl mit 1 bis
15 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluoratomen, für
Cyanalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,
für Alkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, für Alki-
nyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für Cycloalkyl
mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

20 R^2 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für ge-
gebenenfalls ein- bis fünffach, gleich oder verschie-
den substituiertes Phenyl steht, wobei als Substitu-
enten Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy
25 oder Alkylthio mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
Halogen, Nitro, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder
Halogenalkylthio mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen in
Frage kommen. Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und
30 Iod, vorzugsweise Fluor und Chlor, in allen vorherge-
henden und folgenden Definitionen, wenn nicht anders
definiert,

35

- 5 R^3 für Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für
Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
und 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Halogenato-
men, für Phenylsulfonyl steht, wobei der Phenylrest
1- bis 5-fach, gleich oder verschieden durch Halogen,
10 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Nitro sub-
stituiert sein kann oder für den Rest -OC-Q steht,
in dem
- 15 Q für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und ge-
gebenenfalls durch bis zu 4 gleichen oder verschie-
denen Halogenatomen, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfo-
nyl, Alkoxycarbonyl mit je bis zu 4 Kohlenstoffato-
men, Alkylthioalkoxy mit je bis zu 2 Kohlenstoff-
atomen je Alkyleinheit, Phenyl, Phenoxy oder Halogen-
20 phenoxy mit bis zu 3 gleichen oder verschiedenen
Halogenatomen substituiert sein kann; für Alkenyl mit
2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und gegebenenfalls
substituiert sein kann durch 1 bis 4 gleiche oder
verschiedene Halogenatome, Phenyl, Halogenphenyl mit
25 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen
oder Halogenalkylphenyl mit 1 bis 3 gleichen oder
verschiedenen Halogenatomen und 1 oder 2 Kohlenstoff-
atomen im Halogenalkylrest; für Alkynyl mit bis zu
3 Kohlenstoffatomen; für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Koh-
30 lenstoffatomen; für Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen, das gegebenenfalls substituiert sein kann mit
bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen
oder Cyan; für Phenyl, das gegebenenfalls gleich oder
verschieden, ein- bis dreifach substituiert sein kann
- 35

5 durch gleiche oder verschiedene Halogenatome, Alkyl
mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1
oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 gleichen oder
verschiedenen Halogenatomen, Alkoxy mit 1 oder 2 Koh-
lenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlen-
10 stoffatomen und 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen
Halogenatomen, Alkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffato-
men, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen
und 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenato-
men, Alkylsulfinyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen,
Halogenalkylsulfinyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen
15 und 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenato-
men, Alkylsulfonyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen
oder Halogenalkylsulfonyl mit 1 oder 2 Kohlenstoff-
atomen und 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halo-
genatomen; für Pyridyl; für Alkylamino mit 1 bis 6
20 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls in der Alkyl-
gruppe mit 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Halo-
genatomen, Cyan, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 6 Kohlen-
stoffatomen in der Alkoxygruppe, Dialkylaminocarbonyl
mit je 1 bis 3 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, Alka-
25 nylenaminocarbonyl oder Oxaalkanylenaminocarbonyl mit
je bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Alkanylenteil sub-
stituiert sein kann; für 1-Cyancycloalkylamino mit
5 oder 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil; für
Dialkylamino mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen je Alkyl-
30 teil, Alkanylenamino und Oxaalkanylenamino mit je bis
zu 6 Kohlenstoffatomen, N-Alkyl-N-phenylamino mit 1
bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder für Phenyl-
amino, wobei jeweils der Phenylrest gleich oder ver-

35

5 schieden, ein- bis dreifach substituiert sein kann
durch gleiche oder verschiedene Halogenatome, durch
Alkyl, Alkoxy, Alkylthio und Alkylsulfonyl mit je 1
oder 2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl, Halogen-
alkoxy, Halogenalkylthio und Halogenalkylsulfonyl mit
10 je 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 gleichen
oder verschiedenen Halogenatomen, Alkanylendioxy mit
1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkanylendioxy mit
1 oder 2 Kohlenstoffatomen und bis zu 4 Halogenatomen
oder durch den Rest $-O-CHal_2-O-CHal_2-$ oder für Alk-
oxycarbonylamino mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im
15 Alkylteil steht,

R^4 für Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, für Alkoxy-
alkyl oder Alkylthioalkyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlen-
stoffatomen je Alkylteil, für Cyanalkyl mit 1 bis 5
20 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Fluoralkyl mit
1 bis 3 Fluoratomen und 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
für Alkenyl oder Alkinyl mit je 3 bis 5 Kohlenstoff-
atomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen
oder für Alkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht,

25 R^5 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
für Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl mit jeweils 1 bis
5 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, für Cyanalkyl mit
1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Fluor-
30 alkyl mit 1 bis 3 Fluoratomen und 1 bis 5 Kohlen-
stoffatomen, für Alkenyl oder Alkinyl mit 3 bis 5
Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 6 Kohlenstoff-
atomen steht, oder

35

- 5 R^4 und R^5 zusammen mit dem Stickstoffatom für einen 5-,
6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ring stehen,
der Aza-, Oxa- oder Thiaelemente enthalten und durch
Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen gleich
oder verschieden substituiert sein kann.
- 10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei
welchen
- 15 R^1 für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, 2,2-Dimethyl-
propyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Methylthio-
ethyl, 2-Ethylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyan-
methyl, Cyanethyl, Allyl, Methallyl, 2-Propinyl, 1,1-
Dimethyl-2-propinyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl
steht,
- 20 R^2 für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl,
sek.-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl, Phenyl oder
1- bis 3-fach, gleich oder verschieden durch Halogen
substituiertes Phenyl steht,
- 25 R^3 für Methansulfonyl, Chlormethansulfonyl, Phenylsulfo-
nyl, 2-, 3- und 4-Chlorphenylsulfonyl, 3,4-Dichlor-
phenylsulfonyl, 2- und 4-Methylphenylsulfonyl, 3-
Chlor-4-methylphenylsulfonyl, 2-, 3- und 4-Nitro-
phenylsulfonyl, 2-Chlor-5-nitrophenylsulfonyl, 2,4,5-
30 Trifluor-3-nitrophenylsulfonyl, 2-Methyl-5-nitro-
phenylsulfonyl oder für den Rest -OC-Q steht, wobei

Q für Methyl, Ethyl, Isopropyl, Butyl, Dichlormethyl,
5 Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1-Brom-1-methyl-
ethyl, Methoxymethyl, Butoxymethyl, 2-Butylthioethyl,
Propylsulfonylmethyl, Methoxycarbonylethyl, Butoxy-
carbonylethyl, Methylthioethoxymethyl, Benzyl,
10 Phenoxymethyl, 1-Phenoxy-ethyl, 1-(4-Chlorphenoxy)-
ethyl, 2,4-Dichlor-phenoxyethyl; Vinyl, Propen-1-yl,
2-Chlorvinyl, 2-(Phenyl)-vinyl, 2-(4-Chlorphenyl)-vi-
nyl, 2-(4-Chlorphenyl)-2-chlorvinyl, 2-(2-Trifluorme-
thylphenyl)-vinyl, Ethinyl, 2-Methyl-ethinyl, Cyclo-
15 propyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methoxy,
Isopropoxy, Butoxy, 2-Chlorethoxy, 2,2,2-Trichlor-
ethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Cyanethoxy; Phenyl,
2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-Bromphenyl, 4-Fluorphe-
nyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl,
20 2-, 3- oder 4-Trifluormethylphenyl, 3-Chlor-4-tri-
fluormethylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3-Trifluormeth-
oxyphenyl, 3-Chlor-4-trifluormethoxyphenyl, 4-Chlor-
difluormethoxyphenyl, 4-Ethylthiophenyl, 4-Trifluor-
methylthiophenyl, 4-Ethylsulfinylphenyl, 4-Trifluor-
methylsulfinylphenyl, 4-Methylsulfonylphenyl, 4-Tri-
25 fluormethylsulfonylphenyl; 2-, 3- oder 4-Pyridyl; Me-
thylamino, Butylamino, Hexylamino, 2,2,2-Trifluor-
ethylamino, 1-Trifluormethyl-ethylamino, 6-Chlor-
hexylamino, 2-Cyanethylamino, 1-Cyan-1-methylethyl-
amino, 1-Cyan-1-methylpropylamino, 1-Cyano-1-ethyl-
30 propylamino, 1-Cyan-cyclopent-1-ylamino, 1-Cyan-
cyclohex-1-ylamino, 3-Cyanpropylamino, 5-Cyanpentyl-
amino, 6-Cyanhexylamino, Methoxycarbonylmethylamino,
Ethoxycarbonylmethylamino, Butylcarbonylethylamino,

35

5 Isobutoxycarbonylethylamino, 1-Methoxycarbonyl-1-methyl-ethylamino, 1-Propoxycarbonyl-1-methyl-ethylamino, 1-Ethoxycarbonyl-1-ethyl-ethylamino, 1-Isobutoxycarbonyl-1-ethyl-ethylamino, Methoxycarbonyl-propylamino, Methoxycarbonyl-pentylamino, Isopropoxycarbonyl-pentylamino, sek.-Butyloxycarbonyl-pentylamino, 2-Ethoxycarbonyl-2-ethyl-butylamino, Butoxycarbonylpentylamino, 5-(2,2-Dimethylpropyloxycarbonyl)-pentylamino, N-Morpholinocarbonylmethylamino, 1-(N,N-Diethylaminocarbonyl)-ethylamino, 2-(N-Pyrrolidinocarbonyl)-ethylamino, 3-(N-Piperidinocarbonyl)-propylamino, 5-(N,N-Dimethylaminocarbonyl)-pentylamino; 1-Cyancyclohex-1-ylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Pyrrolidino, Piperidino, 3,5-Dimethylmorpholino, N-Methyl-N-phenylamino, Phenylamino, 2-Chlorphenylamino, 2,4,5-Trichlorphenylamino, 4-Fluorphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methylphenylamino, 3,5-Dimethylphenylamino, 2-, 3- oder 4-Trifluormethylphenylamino, 2-Chlor-5-trifluormethylphenylamino, 4-Ethoxyphenylamino, 3,5-Dichlor-4-methoxyphenylamino, 4-Trifluormethoxyphenylamino, 4-Ethylthiophenylamino, 25 3-Trifluormethylthiophenylamino, 4-Ethylsulfonylphenylamino, 3-Trifluormethylsulfonylphenylamino, 3,4-Methylenedioxyphenylamino, 3,4-Difluormethylenedioxyphenylamino, 3,4-(Tetrafluorethylenedioxy)-phenylamino, 2,2,4,4-Tetrafluorbenzodiox-1,3-en-6-ylamino, 30 Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, Butoxycarbonylamino und 2-Ethylhexoxycarbonylamino steht,

35

- 5 R^4 für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 3-Methoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 3-Butoxypropyl, 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Cyanethyl, 1-Methyl-1-cyanoethyl, ω -Cyanpentyl, Allyl, Methallyl, 2-Propinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, n-Butyloxy, sek.-Butyloxy oder n-Pentyloxy steht,
- 10
- 15 R^5 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 3-Methoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 3-Butoxypropyl, 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Cyanethyl, 1-Methyl-1-cyanoethyl, ω -Cyanpentyl, Allyl, Methallyl, 2-Propinyl,
- 20 1,1-Dimethyl-2-propinyl, Cyclohexyl steht, oder
- 25 R^4 und R^5 zusammen mit dem Stickstoffatom für Pyrrolidin, Piperidin, 2-Methylpiperidin, 3-Methylpiperidin, 4-Methylpiperidin, Hexahydro-1H-azepin, Morpholin, 2,6-Dimethylmorpholin, Thiazolidin, N^1 -Methylpiperazin oder N^1 -Propylpiperazin stehen.

30 Insbesondere seien Verbindungen der Formel (I) genannt, in denen

R^1 für Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, sek.-Butyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

35

5 R^2 für Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl oder Phenyl steht,

10 R^3 für Methansulfonyl, Chlormethansulfonyl, Chlorethansulfonyl, p-Toluylsulfonyl, Benzoyl, 3-Methyl-, 4-Fluor-, 3-Trifluormethylbenzoyl; Methylaminocarbonyl, N,N-Dimethyl-, 2-Methyl-2-cyanethyl-, 5-Cyanpentyl-, 5-Butoxycarbonylpentyl-, 5-(2,2-Dimethylpropoxycarbonyl)-pentyl-aminocarbonyl; 2-, 3- und 4-Toluylamino-

15 carbonyl; 3-Trifluormethyl-, 3-Trifluormethoxyphenylaminocarbonyl oder 2-Ethylhexoxycarbonyl-aminocarbonyl steht,

R^4 für Methyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl oder Cyanpentyl steht und

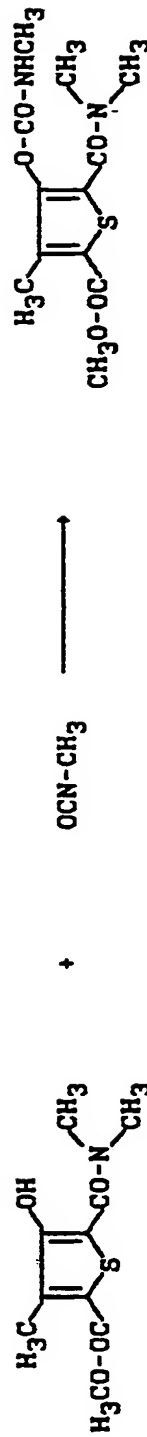
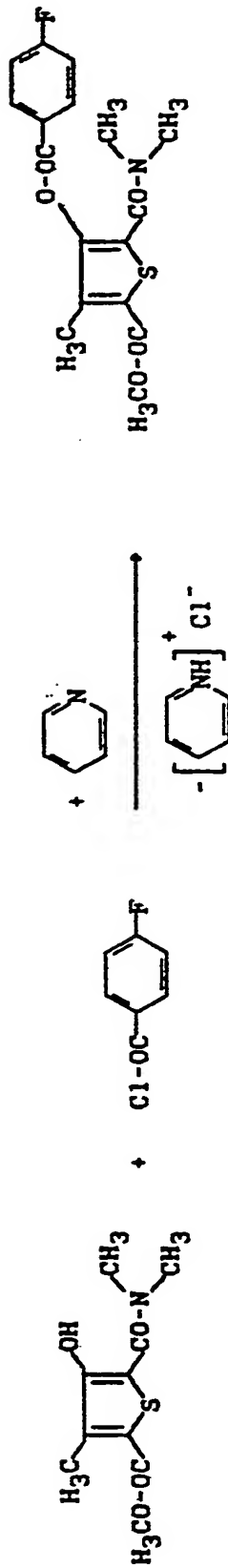
20 R^5 für Wasserstoff steht oder

R^4 und R^5 zusammen für Butanylen, Pentanylen oder 3-Oxapentanylen stehen.

25 Verwendet man als Ausgangsstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) nach Verfahrensvariante a) beispielsweise 2-Methoxycarbonyl-3-methyl-4-hydroxy-5-dimethylaminocarbonylthiophen und p-Fluorbenzoylchlorid sowie Pyridin als Lösungsmittel und als Chlor-

30 wasserstoffakzeptor, bzw. Methylisocyanat nach Verfahrensvariante b), so können die Reaktionsverläufe durch die folgenden Formelschemata wiedergegeben werden:

35



oder

5 Die als Ausgangsstoffe zur Durchführung des erfindungsge-
mäßigen Verfahrens a) benötigten Sulfonsäure- und Carbonsäu-
re-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein defi-
niert. Die Verbindungen sind überwiegend bekannt und kön-
nen nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Zu nennen
10 sind hier insbesondere: Methan-, Chlormethan-, 4-Chlor-
butan-, Phenylsulfonylchlorid, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl-
sulfonylchlorid, 3,4-Dichlor-, 2-Methyl-5-chlor-, 2- und
4-Methylphenylsulfonylchlorid, 2-, 3- und 4-Nitrophenyl-
sulfonsäurechlorid, 2-Chlor-5-nitrophenylsulfonsäurechlo-
15 rid, 2,4,5-Trifluor-3-nitrophenylsulfonsäurechlorid, 2-
Methyl-5-nitrophenylsulfonsäurechlorid; Acetylbromid, Iso-
buttersäurebromid, 2,2-Dimethylpropanoylchlorid, Trifluor-
acetylchlorid, 4-Brombutyrylchlorid, 2,3-Dibrom-pro-
pionylchlorid, Methoxy- bzw. Butoxyacetylchlorid, Ethyl-
20 thioacetylchlorid, Isopropylsulfonylacetylchlorid, 3-
(Methoxycarbonyl)-propionylchlorid, Methylthioethoxy-
acetylchlorid, 2-Phenylpropionylchlorid, 4-Chlorphenyl-
acetylchlorid, 2,4,5-Trichlorphenoxyacetylchlorid, Meth-
acryloylchlorid, Crotonoylchlorid, 2,3-Dibromacryloylchlo-
25 rid, 3,4,4- bzw. 4,4,4-Trichlorcrotonoylchlorid, Zimtsäu-
rechlorid, 4-Chlorzimtsäurechlorid, 3-(2-Trifluormethyl-
phenyl)-acryloylchlorid, 3-(4-Chlorphenyl)-3-chloracrylo-
ylchlorid, Propargylsäurechlorid, Cyclopropyl-, Cyclopent-
tyl- bzw. Cyclohexylcarbonsäurechlorid; Methoxy-, Iso-
30 propoxy-, 2-Chlorethoxy-, 2,2,2-Trifluorethoxy-, 2,2,2-
Trichlorethoxy-, 2,3-Tribrompropoxy- bzw. 2-Cyanethoxycar-
bonylchlorid; Benzoylchlorid, 2-, 3- bzw. 4-Chlor-, 3,4-
Dichlor-, 4-Fluor- und 3,5-Dichlor-4-fluorbenzoylchlorid;

35

2-, 3- bzw. 4-Toluylsäurechlorid, 4-tert.-Butyl-, 2-, 3-
5 bzw. 4-Trifluormethyl-, 2-Methoxy-, 3,5-Dimethoxy-, 2-
Methoxy-6-trifluormethyl-, 4-Ethylthio-, 4-Ethylsulfinyl-
bzw. 4-Ethylsulfonylbenzoylchlorid; 3- und 4-Trifluor-
methoxy-, 3-Trifluormethyl-4-isopropyl-, 3-Chlor-4-tri-
10 fluormethoxy-, 4-Chlordifluormethoxy-, 4-Chlordifluorme-
thylthio-, 4-Trifluormethylsulfinyl- bzw. 4-Trifluorme-
thylsulfonylbenzoylhalogenid; 2-, 3- bzw. 4-Pyridincarbon-
säurechlorid-hydrochlorid; N,N-Dimethylamino-, N,N-Dipro-
pylamino-, N-Methyl-N-phenylamino- bzw. N-Ethyl-N-phenyl-
15 amino-carbonylchlorid; N-Chlorcarbonyl-pyrrolidin, -pipe-
ridin, -3-methylpiperidin, -morpholin bzw. -3,5-dimethyl-
morpholin.

Die als Ausgangsstoffe zur Durchführung des erfindungsge-
mäßigen Verfahrens benötigten Isocyanate sind durch die For-
20 mel (IV) allgemein definiert. Die Verbindungen sind über-
wiegend bekannt und können nach bekannten Verfahren her-
gestellt werden. Die Isocyanate können z.B. hergestellt
werden durch Umsetzen der Aminoverbindungen mit Phosgen
(Liebig's Ann. Chem. 562, 75-136, (1949)), durch Umsetzen
25 von Chlorcarbonylisocyanat mit Alkoholen bzw. mit Aminen
(DOS 1 913 273) sowie durch thermische Spaltung der Phen-
oxycarbonylamino-Verbindungen.

Zu nennen sind hier insbesondere:
30 Methylisocyanat, Butylisocyanat, Hexylisocyanat, 2,2,2-
Trifluorethylisocyanat, 1-(Trifluormethyl)-ethylisocyanat,
6-Chlorhexylisocyanat, 2-Cyanethyl-isocyanat, 1-Cyan-1-me-
thylethyl-isocyanat, 1-Cyan-1-methyl-propylisocyanat, 1-

35

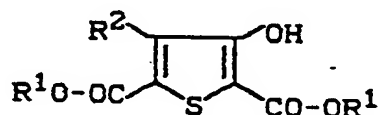
5 Cyan-1-ethyl-propylisocyanat, 1-Cyan-cyclopent-1-yl-isocyanat, 1-Cyan-cyclohex-1-ylisocyanat, 3-Cyanpropyl-isocyanat, 5-Cyan-pentylisocyanat, 6-Cyanhexyl-isocyanat, N-Morpholino-carbonylmethylisocyanat, 1-(N,N-Diethyl-aminocarbonyl)-ethylisocyanat, N-Pyrrolidino-carbo-
10 nylethylisocyanat, N-Piperidino-carbonylpropylisocyanat, N,N-Dimethylaminocarbonyl-pentylisocyanat, Methoxycarbonylmethyl-isocyanat, Ethoxycarbonylmethyl-isocyanat, Butoxycarbonylethyl-isocyanat, Isobutoxycarbonylethyl-isocyanat, 1-Methoxycarbonyl-1-methyl-ethyl-isocyanat, 1-Propoxycarbonyl-1-methyl-ethyl-isocyanat, 1-Ethoxycarbo-
15 nyl-1-ethyl-ethyl-isocyanat, 1-Isobutoxycarbonyl-1-ethyl-ethyl-isocyanat, Methoxycarbonyl-propyl-isocyanat, Methoxycarbonyl-pentyl-isocyanat, Isopropoxycarbonyl-pentyl-isocyanat, sek.-Butyloxycarbonyl-pentyl-isocyanat, Allyloxycarbonyl-pentyl-isocyanat, Propargyloxycarbonyl-
20 pentyl-isocyanat, 2-Ethoxycarbonyl-2-ethyl-butyl-isocyanat, Butoxycarbonylpentyl-isocyanat, 2,2-Dimethylpropyloxycarbonyl-pentylisocyanat, Methoxycarbonylisocyanat, Ethoxycarbonylisocyanat, 2,2-Dimethylpropyloxycarbonyl-isocyanat, 2-Ethylhexyloxycarbonyl-isocyanat, Octyloxycar-
25 bonyl-isocyanat, Phenylisocyanat, 2-Chlorphenylisocyanat, 2,4,5-Trichlorphenylisocyanat, 4-Fluorphenylisocyanat, 2-, 3- bzw. 4-Methylphenylisocyanat, 3,5-Dimethylphenyliso-
cyanat, 2-, 3- bzw. 4-Trifluormethylphenylisocyanat, 2-Chlor-5-trifluormethylphenylisocyanat, 4-Ethoxyphenyl-
30 isocyanat, 3,5-Dichlor-4-methoxyphenylisocyanat, 4-Tri-
fluormethoxyphenylisocyanat, 4-Ethoxythiophenylisocyanat, 3-Trifluormethylthiophenylisocyanat, 4-Ethylsulfonylph-

35

nylisocyanat, 3-Trifluormethylsulfonylphenylisocyanat,
 5 3,4-Methylenedioxyphenylisocyanat, 3,4-Difluormethylen-
 dioxyphenylisocyanat, 3,4-(Tetrafluorethylenedioxy)-phenyl-
 isocyanat, 2,2,4,4-Tetrafluorbenzodiox-1,3-en-6-yl-iso-
 cyanat.

10 Weiterhin werden für die Umsetzungen zu den erfindungsge-
 mäßigen Verbindungen 4-Hydroxythiophen-5-carbonamide benö-
 tigt, die durch die Formel (II) allgemein definiert sind.
 Diese sind noch nicht bekannt; sie sind Gegenstand
 eigener, nicht vorveröffentlichter Anmeldungen (vgl.
 15 P 35 23 313.3 vom 29.06.1985 und P 36 02 889.4 vom
 31.01.1986). Sie werden erhalten, indem man 3-substitu-
 ierte 2,5-Bis-(alkoxycarbonyl)-4-hydroxythiophene der
 allgemeinen Formel (VII)

20



(VII)

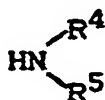
25

in der

R¹ und R² die vorstehend genannte Bedeutung haben,

mit Aminen der Formel (VIII)

30



(VIII)

35

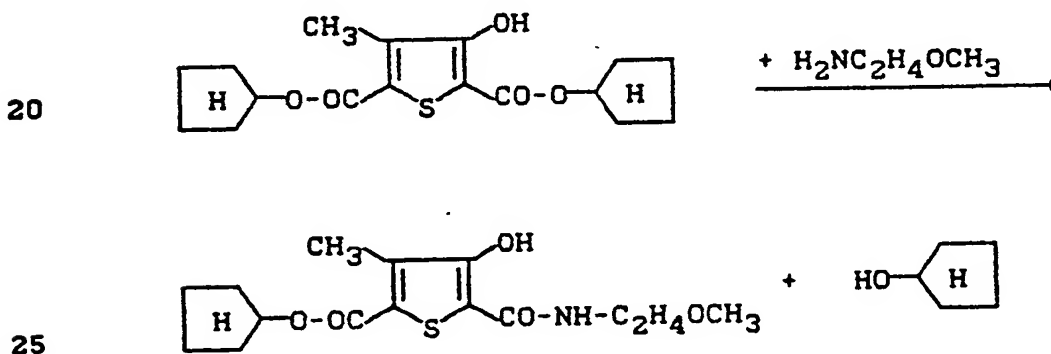
in der

5

R^4 und R^5 die vorstehend genannte Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdün-
nungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer ter-
10 tiären organischen Base, umgesetzt.

Verwendet man zur Herstellung der Ausgangsverbindungen der
Formel (II) beispielsweise 2,5-Bis-(cyclopentyloxycarbo-
nyl)-3-methyl-4-hydroxythiophen und 2-Methoxyethylamin,
15 so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Reaktions-
schema wiedergegeben werden:



Ausgangsstoffe zur Herstellung von Verbindungen der Formel
(II) sind beispielsweise 3-substituierte 2,5-Bis-(alkoxy-
30 carbonyl)-4-hydroxythiophene wie 3-Methyl-4-hydroxy-thio-
phen-2,5-dicarbonsäure-methyl-, -ethyl-, -isopropyl-, -1-
methylpropyl-, -2,2-dimethylpropyl-, -cyanmethyl-, -2-
cyanethyl-, -1-cyan-1-methyl-ethyl-, -2,2,2-trifluor-

35

5 ethyl-, -2-methoxyethyl-, -2-butylthioethyl-, -2-ethyl-
thioethyl-, -allyl-, -methallyl-, -propargyl-, -1,1-dime-
thylpropargyl-, -cyclobutyl-, -cyclopentyl- und -cyclo-
hexyl-ester; 4-Hydroxy-3-ethyl-, -3-propyl-, -3-isopro-
pyl-, -3-butyl-, -3-tert.-butyl- und -3-phenyl-thiophen-
2,5-dicarbonsäure-2,2,2-trifluor-ethylester.

10

Diese werden mit primären oder sekundären Aminen der For-
mel (VIII) umgesetzt wie Methylamin, Dimethylamin, Ethyl-
amin, Diethylamin, n-Propylamin, Di-n-propylamin, iso-Pro-
pylamin, sek.-Butylamin, iso-Butylamin, n-Butylamin, Di-n-
15 butylamin, Amylamin, N-Methylamylamin, 2-Methoxyethylamin,
2-Ethoxyethylamin, N-Methyl-2-methoxyethylamin, 3-Meth-
oxypropylamin, 3-Butoxypropylamin, 2-Methylthioethylamin,
2-Butylthioethylamin, N-Methyl-3-butylthiopropylamin, 2-
Cyanethylamin, 1-Cyan-1-methylethylamin, 5-Cyanpentylamin,
20 2,2-Difluorethylamin, 2,2,2-Trifluorethylamin, 3,3,3-Tri-
fluorpropylamin, 2,2-Difluorbutylamin, 4,4,4-Trifluorbu-
tylamin, 1-Trifluormethylethylamin, Allylamin, Diallyl-
amin, Methallylamin, Propargylamin, N-Methylpropargylamin,
Cyclopropylamin, Cyclobutylamin, Cyclopentylamin, Cyclo-
25 hexylamin, N-Methylcyclohexylamin, N-Butoxyamin, N-Methyl-
N-butoxyamin, Pyrrolidin, Piperidin, 2-, 3- oder 4-Methyl-
piperidin, 2-Ethylpiperidin, Morpholin, 2,6-Dimethylmor-
pholin, N¹-Methylpiperazin, N¹-Propylpiperazin, Thiazoli-
din und Hexahydro[1H]-azepin.

30

Als Verdünnungsmittel zur Herstellung der 2-alkoxycarbo-
nylsubstituierten 4-Hydroxythiophen-5-carbonamide der For-
mel (II) kommen alle gegenüber den Reaktionspartnern iner-

35

ten organische Lösungsmittel in Frage; vorzugsweise werden
5 polare Lösungsmittel verwendet. Zu nennen sind hier bei-
spielsweise: Acetonitril, Dimethylacetamid, Dimethylform-
amid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Chlor-
benzol, Benzonitril, Ethyldiisopropylamin, Triethylamin,
10 Tributylamin, Dimethylcyclohexylamin, Ethyldicyclohexyl-
amin, Dimethylbenzylamin, Pyridin, Picolin und Chinolin
oder man verwendet das umzusetzende Amin der Formel (VIII)
als Lösungsmittel.

Die Reaktionstemperaturen und die Reaktionsdauer werden
15 durch die Aktivität der Ausgangsprodukte bestimmt. Im all-
gemeinen arbeitet man etwa zwischen 20 und 180°C, vorzugs-
weise zwischen 40 und 150°C.

Bei der Umsetzung niedrigsiedender Amine kann es von Vor-
20 teil sein, die Reaktion unter Druck vorzunehmen.

Je nach Arbeitsbedingungen fallen die 2-alkoxycarbonylsu-
stituierten 4-Hydroxythiophen-5-carbonamide der Formel
(II) kristallin aus oder sie bleiben im organischen Lö-
25 sungsmittel gelöst und können nach Abdestillieren über-
schüssigen Amins, welches aus wirtschaftlichen Gründen
möglichst vollständig zurückgewonnen werden soll, und nach
Waschen mit Wasser und verdünnter Säure isoliert werden,
wobei sie gegebenenfalls durch Zugabe von wenig polaren
30 Lösungsmitteln, wie Cyclohexan, Dibutylether oder Tetra-
chlorkohlenstoff aus ihren Lösungen abgeschieden werden.

35

5 Als Verdünnungsmittel für die erfindungsgemäße Umsetzung
eines alkoxycarbonylsubstituierten 4-Hydroxythiophen-car-
bonamid-Derivats der Formel (II) mit einem Acylierungsmit-
tel der Formel (III) nach Verfahrensvariante a) kommen
alle gegenüber den Reaktionspartnern inerten organischen
Lösungsmittel in Frage; vorzugsweise werden polare Lö-
10 sungsmittel verwendet. Zu nennen sind hier beispielsweise
Acetonitril, Aceton, Chloroform, Benzonitril, Dimethyl-
acetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Chlorbenzol,
Essigsäureethylester, Dioxan, Methylcethylketon, Methylen-
chlorid und Tetrahydrofuran.

15

Die Reaktionen können auch in heterogenen Systemen, be-
stehend aus Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren
Lösungsmittel durchgeführt werden.

20

Als Säurebinder für die Umsetzung werden organische Basen
verwendet, vorzugsweise tertiäre Amine. Zu nennen sind
hier: Chinolin, Dimethylbenzylamin, Dimethylanilin, Ethyl-
dicyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Picolin, Pyridin
und Triethylamin.

25

Als wasserbindende Agentien beim Einsatz von Carbonsäuren
(Formel III: X = OH) werden bevorzugt Carbodiimide, wie
z.B. Dicyclohexylcarbodiimid, verwendet.

30

Die Reaktionstemperaturen und die Reaktionsdauer werden
durch die Aktivität der Ausgangsprodukte bestimmt. Im all-
gemeinen arbeitet man etwa zwischen -50 und +80°C, vor-
zugsweise zwischen -10 und +60°C.

35

5 Auch kann man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Ver-
fahrens Alkali- oder Erdalkalisalze des umzusetzenden
Thiophenderivats in einem inerten Lösungsmittel vorlegen,
oder man erzeugt das Salz, indem man in eine Mischung aus
dem Thiophenderivat und einem hochsiedenden Lösungsmittel
10 Alkalilauge, Alkoholate oder eine entsprechende Erdalkali-
verbindung gibt und dann vorsichtig entwässert bzw. den
Alkohol abdestilliert oder man gibt ein Alkali- oder Erd-
alkalihydrid hinzu.

15 Wird die Kondensation des Hydroxythiophenderivats mit
einer Carbonsäure durch Wasserentzug mit einem Carbodi-
imid, beispielsweise Dicyclohexylcarbodiimid, durchge-
führt, so läßt sich der entstehende schwerlösliche Harn-
stoff meist einfach von den leichtlöslichen erfindungsge-
mäßigen Verbindungen abtrennen.

20 Als Verdünnungsmittel für die Umsetzung von alkoxycarbo-
nylsubstituierten 4-Hydroxythiophen-carbonamiden der
Formel (II) nach Verfahren b) mit Isocyanaten der Formel
(IV) kommen alle gegenüber den Reaktionspartnern inerten
25 organischen Lösungsmittel in Frage; vorzugsweise werden
polare Lösungsmittel verwendet. Zu nennen sind hier bei-
spielsweise Acetonitril, Aceton, Chloroform, Benzonitril,
Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid,
Chlorbenzol, Essigsäureethylester, Dioxan, Methylethylke-
30 ton, Methylenchlorid und Tetrahydrofuran.

Als Katalysatoren für die Umsetzung der Isocyanate mit den
Hydroxythiophenen können tertiäre Amin, wie Triethylamin,

35

5 Triethylendiamin, Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin oder
auch Bleinaphthenat und Dibutylzinnoxid angewendet wer-
den.

10 Die Reaktionstemperaturen und die Reaktionsdauer werden
durch die Aktivität der Ausgangsprodukte bestimmt. Im all-
gemeinen arbeitet man zwischen 20 und 120°C, vorzugsweise
zwischen 60 und 100°C.

15 Es kann erforderlich sein, einen Überschuß des Isocyanats
der Formel (IV) in die Reaktion einzusetzen.

20 Zur Umsetzung eines alkoxycarbonylsubstituierten 4-Hy-
droxythiophencarbonamid-Derivats der Formel (II) erst mit
Phosgen und anschließend mit einem Amin der Formel (VI)
nach Verfahren c) wird in einer ersten Stufe eine Mischung
bestehend aus einem 4-Hydroxythiophen-Derivat der Formel
(II), einem tertiären Amin, wie z.B. Chinolin, Dimethyl-
benzylamin, Dimethylanilin, Ethyldicyclohexylamin, Ethyl-
diisopropylamin, Picolin, Pyridin oder Triethylamin, und
25 einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z.B. Methy-
lenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol, Ethylacetat, Toluol
oder Xylol, zu überschüssigem Phosgen, gelöst in dem iner-
ten organischen Lösungsmittel, gegeben. Dabei arbeitet man
im allgemeinen zwischen -50 und +80°C, vorzugsweise bei
0 bis +30°C.

30 Nach Isolierung des 4-Chlorcarbonyloxythiophen-Derivats
der Formel (V) wird dieses mit einem Amin der Formel (VI)
oder mit einem Salz desamins der Formel (VI) umgesetzt,
wobei man aus wirtschaftlichen Gründen die entstehende
35

5 Säure an einem tertiären Amin bindet. Wird ein Aminsalz
in die Reaktion eingeführt, ist die doppelte Menge des
tertiären Amins einzusetzen. Für diese Umsetzung kommen
im Prinzip mit Wasser mischbare oder nicht mischbare Lö-
sungsmittel, wie vorstehend aufgeführt, in Frage. Im all-
gemeinen arbeitet man bei Temperaturen entsprechend der
10 Phosgenierungsreaktion.

Je nach Arbeitsbedingungen fallen die erfindungsgemäßen
Wirkstoffe kristallin aus oder sie bleiben im organischen
Lösungsmittel gelöst und können dann nach Auswaschen der
15 Lösung mit Wasser durch vorsichtiges Einengen der Lösung
oder durch Zugabe wenig polarer organischer Lösungsmittel,
wie Cyclohexan, Dibutylether, Diisopropylether oder Tetra-
chlorkohlenstoff, abgeschieden werden. Gegebenenfalls müs-
sen mit Wasser mischbare polare Lösungsmittel nach der
20 Reaktion durch Abdampfen im Vakuum entfernt werden.

Sind die erfindungsgemäßen Verbindungen in einem mit Was-
ser mischbaren Lösungsmittel gelöst, so können sie auch
durch Zugabe von Wasser ausgefällt werden.

25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen zersetzen sich zum Teil
bei höherer Temperatur; in diesen Fällen können die
Schmelzpunkte nur mit geringer Genauigkeit oder überhaupt
nicht ermittelt werden. Das Vorliegen bestimmter Struktur-
30 elemente ist aus den NMR-Spektren ersichtlich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke biolo-
gische Wirkung auf und können zur Bekämpfung von Schädlin-

35

5 gen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe sind somit u.a. für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel, insbesondere als Fungizide, geeignet.

10 Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

15 Bakterizide Mittel werden im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomyetaceae eingesetzt.

20 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

25 Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

30 Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;

35

- Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;
 5 Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;
 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;
 Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;
 10 Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea
 (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
 Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus
 (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
 15 Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;
 Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;
 Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;
 Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;
 20 Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;
 Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;
 Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;
 Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;
 Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;
 25 Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;
 Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;
 Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;
 Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise Pseudocercospora herpotrichoides.
 30

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen
 35 Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

- Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen
5 übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.
- 10 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von ober-
15 flächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfs-
20 Lösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder
25 Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit ver-
30 flüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie

35

Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste
5 Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteins-
mehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz,
Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und syn-
thetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure,
Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für
10 Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktio-
nierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims,
Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus
anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus
organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen,
15 Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder
schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtiono-
gene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-
Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B.
Alkylarylpolyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate,
20 Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergier-
mittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und
Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-
25 methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige,
körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden,
wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, so-
wie natürliche Phospholipide, wie Kephalline und Lecithine,
und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können
30 mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B.
Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische
Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalo-
35

5 cyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

10 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren.

20 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner
25 möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.
30

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise
35 zwischen 0,5 und 0,001 %.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirk-
5 stoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut,
vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen
von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis
10 0,02 %, am Wirkungsort erforderlich.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind
besonders gut wirksam gegen Pilzkrankheiten im Reis, sie
zeigen aber auch bei entsprechenden Anwendungskonzentra-
15 tionen gute Wirksamkeit gegen Oomyceten, den Erregern des
Apfelschorfs, gegen Botrytis-Erreger.

Einige der Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenver-
träglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität u.a. auch
20 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, wie Insekten
und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten,
im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor
vorkommen, insbesondere gegen Insekten. Zu den oben er-
wähnten Schädlingen gehören:

25

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Arma-*
dillidium vulgare, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophaga*,
30 *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immacu-*
lata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

35

- Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
- 5 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*,
Periplaneta americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella*
germanica, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta*
migratoria migratorioides, *Melanoplus differentialis*,
Schistocerca gregaria.
- 10 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricula-*
ria.
- Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..
- Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*,
Pemphigus spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus*
- 15 spp., *Linognathus* spp.
- Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp.,
Damalinea spp.
- Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femo-*
ralis, *Thrips tabaci*.
- 20 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp.,
Dysdercus intermedius, *Piesma quadrata*, *Cimex lectula-*
rius, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
- Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*,
Bemisia tabaci, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,
- 25 *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*,
Doralis pomi, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*,
Macrosiphum avenae, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopa-*
losiphum padi, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nepho-*
tettix cincticeps, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*,
- 30 *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella*
aurantii, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. *Psylla*
spp.

- Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp. *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp.,
- 10 *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea*
- 15 *pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*,
- 20 *Rhizopertha dominica*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp.,
- 25 *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*,
- 30 *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

5 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

10 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hypobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

15 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

20 Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

25 Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregu-

35

5 lierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird,
15 ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

20 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

25 Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

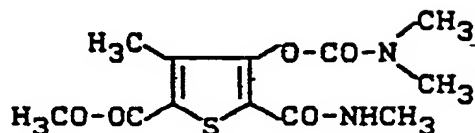
30 Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Herstellungsbeispiele

5

Beispiel 1:

10



15

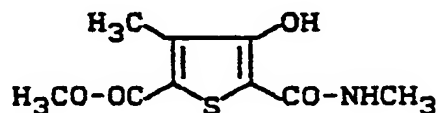
Zu einer Suspension, bestehend aus 10 g 2-Methoxycarbonyl-3-methyl-4-hydroxythiophen-5-carbonsäuremethylanid, 40 ml Pyridin und 10 mg Dimethylaminopyridin werden 5,9 g Dimethylcarbamidsäurechlorid getropft. Man rührt 2 h bei 45°C und 21 h bei 22°C. Der ausgefallene kristalline Stoff wird abgetrennt, mit Wasser chloridfrei gewaschen und bei 60°C/0,1 mbar getrocknet. Man erhält 6,9 g 2-Methoxycarbonyl-3-methyl-4-(dimethylaminocarbonyloxy)-thiophen-5-carbonsäuremethylanid mit einem Schmelzpunkt von 173°C. Aus der Mutterlauge kann noch eine Produktfraktion von 3,2 g gewonnen werden.

20

25

Herstellung des Vorproduktes

30



35

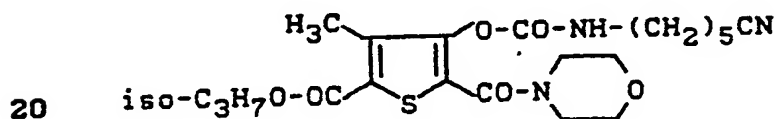
20 g 2,5-Bis-(methoxycarbonyl)-3-methyl-4-hydroxythiophen werden in 110 ml Dimethylformamid gelöst. Es wird Methyl-

amin eingeleitet. Zunächst entsteht das Methylamin-Salz
 5 des 4-Hydroxythiophen Derivates, welches schwerlöslich ist. Man er-
 hitzt unter weiterem Einleiten von Methylamin 5 h auf 60°C
 und 3 h auf 80°C. Es wird im Vakuum eingedampft. Der Ab-
 dampfrückstand wird mit 300 ml Ethylacetat und 100 ml eis-
 kalter 5 %iger Schwefelsäure behandelt. Die entstehenden
 10 Kristalle werden abgetrennt, mit Wasser gewaschen und bei
 60°C/0,1 mbar getrocknet.

Ausbeute: 11,6 g 2-Methoxycarbonyl-3-methyl-4-hydroxythio-
 phen-5-carbonsäuremethylamid mit einem Schmelzpunkt von
 188°C (Zersetzung).

15

Beispiel 2:

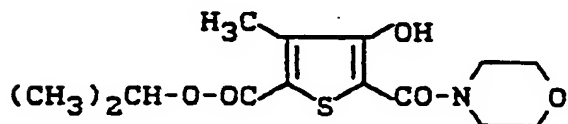


9 g 2-(Isopropoxycarbonyl)-3-methyl-4-hydroxythiophen-5-
 carbonsäuremorpholid, 5 ml Acetonitril, 5 g 5-Cyanpentyl-
 25 isocyanat und 100 mg Triethylendiamin werden 15 h auf
 100°C gehalten. Man verdünnt mit 50 ml Toluol, behandelt
 die Reaktionsmischung mit 1 g Kieselgel und dampft im Va-
 kuum ein. Der Abdampfrückstand wird bei 60°C/0,1 mbar ge-
 trocknet. Nach Behandlung mit Diisopropylether kristalli-
 30 siert das Produkt. Die Kristalle werden abgetrennt, mit
 Diisopropylether gewaschen und bei 60°C/0,1 mbar getrock-
 net.

Ausbeute: 12,1 g 2-(Isopropoxycarbonyl)-3-methyl-4-(5-
 cyanpentylaminocarbonyloxy)-thiophen-5-carbonsäure-morpho-
 35 lid mit einem Schmelzpunkt von 81°C.

Herstellung des Vorproduktes:

5



10

90 g 2,5-Bis-(isopropoxycarbonyl)-3-methyl-4-hydroxythiophen und 450 g Morpholin werden 9 1/2 h auf 124°C erhitzt. Das überschüssige Morpholin wird im Vakuum abgedampft. Der Abdampfrückstand wird in 600 ml Dichlormethan gelöst, zweimal mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure und einmal mit Wasser gewaschen. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit wenig Diisopropylether angerieben, abgetrennt und bei 60°C/0,1 mbar getrocknet.

15

20

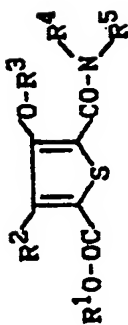
Ausbeute: 78,9 g 2-Isopropoxycarbonyl-3-methyl-4-hydroxy-5-(1-aza-4-oxacyclohex-1-ylcarbonyl)-thiophen mit einem Schmelzpunkt von 123°C.

25

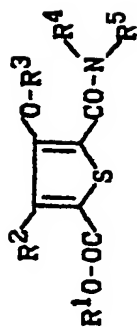
Auf gleiche Weise werden die Verbindungen der Formel (I) gewonnen:

30

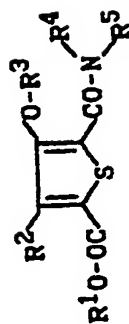
35



Bsp. Nr.	Herst. gem. Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten [F = Schmelzpunkt °C]
3	2	H ₃ C-	H ₃ C-	-OC-NH(CH ₂) ₅ CN	-CH ₃	-H	F 128-146 Rohprodukt
4	2	H ₃ C-	(CH ₃) ₂ CH-	-OC-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃ (m)	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -	F 154 aus Acetonitril
5	2	H ₅ C ₂ -	H ₃ C	-OC-NH-CH ₃		-(CH ₂) ₅ -	F 118 aus Diisopropyl-ether
6	1	H ₅ C ₂	H ₃ C-	-OC-N(CH ₃) ₂		-(CH ₂) ₅ -	zäh viskos
7	2	n-H ₇ C ₃ -	H ₃ C-	-OC-NH-C ₆ H ₄ -CF ₃ (m)		-(CH ₂) ₅ -	
8	2	n-H ₇ C ₃ -	H ₃ C-	-OC-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃ (m)		-(CH ₂) ₅ -	F 134 aus Acetonitril
9	2	(CH ₃) ₂ CH-	H ₃ C-	-OC-NH-C ₆ H ₄ -OCF ₃ (m)		-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -	F 165 aus Acetonitril
10	1	"	"	-SO ₂ -CH ₂ Cl		-(CH ₂) ₅ -	F 85 aus Petrolether
11	2	"	"	-OC-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃ (m)		-(CH ₂) ₄ -	F 124 aus Acetonitril
12	1	"	"	-OC-C ₆ H ₄ -CH ₃ (m)		-(CH ₂) ₅ -CN	F 79 aus Diisopropyl-ether
13	1	"	"	-OC-C ₆ H ₄ -CH ₃ (m)		-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -	F 124 aus Petrolether
14	2	"	"	-OC-NH-CH ₃		-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -	F 130 aus Diisopropyl-ether
15	2	"	"	-OC-NH-CH ₃		-(CH ₂) ₅ -	F 142 aus Acetonitril
16	2	"	"	-OC-NH-(CH ₂) ₅ -CN		-(CH ₂) ₅ -	F 78 aus Acetonitril
17	1	"	"	-OC-N(CH ₃) ₂		-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -	F 112 aus Diisopropyl-ether

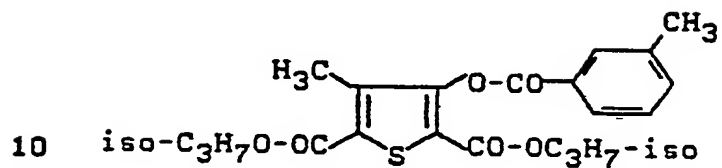


Bsp. Nr.	Herst. gem. Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten [F = Schmelzpunkt °C]
18	2	(H ₃ C) ₂ CH-	H ₃ C-	-OC-NH-C ₆ H ₄ -CF ₃ (m)	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -		F 165 aus Acetonitril
19	2	"	"	-OC-NH-(CH ₂) ₅ -COOC ₄ H ₉	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -		F 81 aus Ligroin
20	2	"	"	-OC-NH-(CH ₂) ₅ -COOCH ₂ C(CH ₃) ₃	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -		F 57 aus Petrolether
21	2	"	"	-OC-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃ (m)	-CH ₂) ₅ -		zäh viskos
22	1	"	C ₆ H ₅ -	-OC-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -		F 131 aus Toluol/ Diisopropylether
23	2	H ₅ C ₂ (H ₃ C)CH-	H ₃ C	-OC-NH(CH ₂) ₅ -CN	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -		zäh viskos
24	2	"	"	-OC-NH-C ₆ H ₅ -CH ₃ (m)	-CH ₂) ₅ -		F 150 aus Diethyl- keton
25	2	"	"	-OC-NH-C ₆ H ₄ -CF ₃ (m)	-(CH ₂) ₅ -		F 141 aus Diethyl- keton
26	2	"	"	-OC-NH-C ₆ H ₄ -Cl (p)	-(CH ₂) ₅ -		F 157 aus Aceton
27	2	"	"	-OC-NH-(CH ₂) ₅ -CN	-(CH ₂) ₅ -		zäh viskos
28	2	"	"	-OC-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃ (o)	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -		F 114 aus Diisopropyl- ether
29	2	H ₃ C-	H ₃ C-	-OC-NH-CH ₃	-CH ₃	-H	F Zersetzung >100°



Bsp. Nr.	Herst. gem. Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten [F = Schmelzpunkt °C]
30	1	H ₃ C-	H ₃ C-	-OC-C ₆ H ₄ -F(p)	-CH ₃	-H	187 aus Diethylketon
31	2	H ₅ C ₂ -(H ₃ C)CH-	H ₃ C-(H ₃ C)CH-	-OC-NH-C ₆ H ₄ -CF ₃ (m)	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -		153 aus Acetonitril
32	2	H ₅ C ₂ -	"	-OC-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃ (o)	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -		116 aus "
33	2	(H ₃ C) ₂ CH-	"	-OC-NH-C ₆ H ₄ -CF ₃ (m)	-C ₅ H ₁₀ -		156 aus "
34	2	H ₇ C ₃ -	"	-OC-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃ (m)	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -		148,5 aus "
35	2	H ₇ C ₃ -	"	-OC-NH-C ₆ H ₄ -CF ₃ (m)	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -		137 aus "

5 Anwendungsbeispiele:



15

20

25

30

35

Beispiel

5

Pyricularia-Test (Reis) /protektiv

Lösungsmittel: 12,5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Wasser und der angegebenen Menge Emulgator auf die gewünschte Konzentration.

15

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Reispflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur Tropfnässe. Nach dem Abtrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inokuliert. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 100 % rel. Luftfeuchtigkeit und 25°C aufgestellt.

20

4 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung des Krankheitsbefalls.

25

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen: 2, 16, 23 und 20.

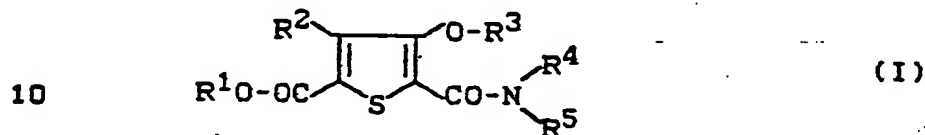
30

35

Patentansprüche

5

1. Acyloxythiophen-carbonamide der allgemeinen Formel
(I)



in welcher

- 15 R^1 für Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Fluoralkyl, Cyanalkyl, Alkenyl, Alkynyl oder für Cycloalkyl steht,
- R^2 für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
- 20 R^3 für Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder für den Rest -OC-Q steht, in dem
- 25 Q für Alkyl steht, das gegebenenfalls gleich oder verschieden durch Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylthioalkoxy, Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy und Halogenphenoxy substituiert ist; für Alkenyl, das gegebenenfalls gleich oder
- 30 verschieden durch Halogen, Phenyl, Halogenphenyl und Halogenalkylphenyl substituiert ist; für Alkynyl; für Cycloalkyl; für Alkoxy, das gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen oder Cyan; für Phenyl, das gegebenenfalls gleich oder
- 35 verschieden substituiert ist durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl, Halogen-

- alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl und Halogenalkylsulfonyl; für Pyridyl; für Monoalkylamino, wobei der Alkylteil gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen, Cyan, Alkoxycarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkanylenaminocarbonyl oder Oxaalkanylenaminocarbonyl; für 1-Cyancycloalkylamino; für Dialkylamino; für Alkanylenamino; für Oxaalkanylenamino; für N-Alkyl-N-phenylamino oder Phenylamino steht, worin jeweils der Phenylrest gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkanylendioxy, Halogenalkanylendioxy oder durch -O-CHal₂-O-CHal₂-oder für Alkoxycarbonylamino steht,
- R^4 für Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cyanalkyl, Fluoralkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Alkoxy steht,
- R^5 für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Fluoralkyl, Cyanalkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht,
- oder
- R^4 und R^5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an dem sie stehen, für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus stehen, welcher in der Alkylenkette durch weitere Heteroatome substituiert sein kann.

- 5 2. Acyloxythiophen-carbonamide gemäß Anspruch 1, worin
in der allgemeinen Formel (I)

10 R¹ für Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, für
Alkoxyalkyl oder für Alkylthioalkyl mit je 1 bis
5 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, für Fluoralkyl
mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-
15 atomen, für Cyanalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoff-
atomen im Alkylteil, für Alkenyl mit 3 oder 4
Kohlenstoffatomen, für Alkynyl mit 3 bis 5 Koh-
lenstoffatomen oder für Cycloalkyl mit 4 bis 6
Kohlenstoffatomen steht,

20 R² für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für
gegebenenfalls ein- bis fünffach, gleich oder
verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei
als Substituenten Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen, Alkoxy oder Alkylthio mit je 1 bis 4
Kohlenstoffatomen, Halogen, Nitro, Halogenalkyl,
Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio mit je 1 bis
25 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder
verschiedenen Halogenatomen in Frage kommen,

30 R³ für Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
für Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlen-
stoffatomen und 1 bis 4 gleichen oder verschie-
denen Halogenatomen, für Phenylsulfonyl steht,
wobei der Phenylrest 1- bis 5-fach, gleich oder
verschieden durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen oder Nitro substituiert sein
35 kann oder für den Rest -OC-Q steht,
in dem

Q für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht
5 und gegebenenfalls durch bis zu 4 gleichen oder
verschiedenen Halogenatomen, Alkoxy, Alkylthio,
Alkylsulfonyl, Alkoxycarbonyl mit je bis zu 4
Kohlenstoffatomen, Alkylthioalkoxy mit je bis
zu 2 Kohlenstoffatomen je Alkyleinheit, Phenyl,
10 Phenoxy oder Halogenphenoxy mit bis zu 3 glei-
chen oder verschiedenen Halogenatomen substitu-
iert sein kann; für Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlen-
stoffatomen steht und gegebenenfalls substitu-
iert sein kann durch 1 bis 4 gleiche oder ver-
15 schiedene Halogenatome, Phenyl, Halogenphenyl
mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halo-
genatomen oder Halogenalkylphenyl mit 1 bis 3
gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und
1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Halogenalkylrest;
20 für Alkinyl mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen; für
Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen; für
Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das gege-
benenfalls substituiert sein kann mit bis zu 3
gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder
25 Cyan; für Phenyl, das gegebenenfalls gleich oder
verschieden, ein- bis dreifach substituiert sein
kann durch gleiche oder verschiedene Halogenato-
me, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halo-
genalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1
30 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
Alkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Halogen-
alkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis
3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Al-

35

5 kylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Halogen-
alkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1
bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
Alkylsulfinyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen,
Halogenalkylsulfinyl mit 1 oder 2 Kohlenstoff-
10 atomen und 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen
Halogenatomen, Alkylsulfonyl mit 1 oder 2 Koh-
lenstoffatomen oder Halogenalkylsulfonyl mit 1
oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 gleichen
oder verschiedenen Halogenatomen; für Pyridyl;
15 für Alkylamino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
das gegebenenfalls in der Alkylgruppe mit 1 bis
4 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
Cyan, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoff-
atomen in der Alkoxygruppe, Dialkylaminocarbonyl
20 mit je 1 bis 3 Kohlenstoffatomen je Alkylteil,
Alkanylenaminocarbonyl oder Oxaalkanylenamino-
carbonyl mit je bis zu 6 Kohlenstoffatomen im
Alkanylenteil sein kann; für 1-Cyancycloalkyl-
amino mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen im Cyclo-
25 alkylteil; für Dialkylamino mit 1 bis 3 Kohlen-
stoffatomen je Alkylteil, Alkanylenamino und
Oxaalkanylenamino mit je bis zu 6 Kohlenstoff-
atomen, N-Alkyl-N-phenylamino mit 1 bis 3 Koh-
lenstoffatomen im Alkylteil oder für Phenyl-
30 amino, wobei jeweils der Phenylrest gleich oder
verschieden, ein- bis dreifach substituiert sein
kann durch gleiche oder verschiedene Halogen-
atome, durch Alkyl, Alkoxy, Alkylthio und Alkyl-
sulfonyl mit je 1 oder 2 Kohlenstoffatomen,

35

5 Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio
und Halogenalkylsulfonyl mit je 1 oder 2 Kohlen-
stoffatomen und 1 bis 3 gleichen oder verschie-
denen Halogenatomen, Alkanylendioxy mit 1 oder
2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkanylendioxy mit
1 oder 2 Kohlenstoffatomen und bis zu 4 Halo-
10 genatomen oder durch den Rest $-O-CHal_2-O-CHal_2-$
oder für Alkoxycarbonylamino mit 1 bis 8 Koh-
lenstoffatomen im Alkylteil steht,

15 R^4 für Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, für
Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl mit jeweils 1
bis 5 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, für Cyan-
alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkyl-
teil, für Fluoralkyl mit 1 bis 3 Fluoratomen und
1 bis 5 Kohlenstoffatomen, für Alkenyl oder Al-
20 kinyl mit je 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, für
Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder
für Alkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht,

25 R^5 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoff-
atomen, für Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl mit
jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen je Alkylteil,
für Cyanalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im
Alkylteil, für Fluoralkyl mit 1 bis 3 Fluor-
atomen und 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, für Alke-
30 nyl oder Alkinyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen,
für Cycloalkyl mit 6 Kohlenstoffatomen steht,
oder

35

- 5 R^4 und R^5 zusammen mit dem Stickstoffatom für einen
 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ring
 stehen, der Aza-, Oxa- oder Thiaelemente ent-
 halten und durch Alkylgruppen mit 1 bis 4 Koh-
 lenstoffatomen gleich oder verschieden substi-
10 tuiert sein kann.
3. Acyloxythiophen-carbonamide gemäß Anspruch 1, worin
 in der allgemeinen Formel (I)
- 15 R^1 für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, 2,2-Dime-
 thylpropyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Me-
 thylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2,2,2-Trifluor-
 ethyl, Cyanmethyl, Cyanethyl, Allyl, Methallyl,
 2-Propinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, Cyclopentyl
20 oder Cyclohexyl steht,
- R^2 für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Bu-
 tyl, sek.-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl,
 Phenyl oder 1- bis 3-fach, gleich oder ver-
25 schieden durch Halogen substituiertes Phenyl
 steht,
- R^3 für Methansulfonyl, Chlormethansulfonyl, Phe-
 nylsulfonyl, 2-, 3- und 4-Chlorphenylsulfonyl,
 3,4-Dichlorphenylsulfonyl, 2- und 4-Methyl-
30 phenylsulfonyl, 3-Chlor-4-methylphenylsulfonyl,
 2-, 3- und 4-Nitrophenylsulfonyl, 2-Chlor-5-
 nitrophenylsulfonyl, 2,4,5-Trifluor-3-nitro-
 phenylsulfonyl, 2-Methyl-5-nitrophenylsulfonyl
35 oder für den Rest -OC-Q steht, wobei

Q für Methyl, Ethyl, Isopropyl, Butyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1-Brom-1-methyl-ethyl, Methoxymethyl, Butoxymethyl, 2-Butylthioethyl, Propylsulfonylmethyl, Methoxycarbonylethyl, Butoxycarbonylethyl, Methylthioethoxymethyl, Benzyl, Phenoxyethyl, 1-Phenoxyethyl, 1-(4-Chlorphenoxy)-ethyl, 2,4-Dichlorphenoxyethyl; Vinyl, Propen-1-yl, 2-Chlorvinyl, 2-(Phenyl)-vinyl, 2-(4-Chlorphenyl)-vinyl, 2-(4-Chlorphenyl)-2-chlorvinyl, 2-(2-Trifluormethylphenyl)-vinyl, Ethinyl, 2-Methyl-ethinyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methoxy, Isopropoxy, Butoxy, 2-Chlorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Cyanethoxy; Phenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-Bromphenyl, 4-Fluorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, 2-, 3- oder 4-Trifluormethylphenyl, 3-Chlor-4-trifluormethylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3-Trifluormethoxyphenyl, 3-Chlor-4-trifluormethoxyphenyl, 4-Chlordifluormethoxyphenyl, 4-Ethylthiophenyl, 4-Trifluormethylthiophenyl, 4-Ethylsulfinylphenyl, 4-Trifluormethylsulfinylphenyl, 4-Methylsulfonylphenyl, 4-Trifluormethylsulfonylphenyl; 2-, 3- oder 4-Pyridyl; Methylamino, Butylamino, Hexylamino, 2,2,2-Trifluorethylamino, 1-Trifluormethyl-ethylamino, 6-Chlorhexylamino, 2-Cyanethylamino, 1-Cyan-1-methylethylamino, 1-Cyan-1-methylpropylamino, 1-Cyano-1-ethylpropylamino, 1-Cyan-cyclopent-1-ylamino,

5 1-Cyan-cyclohex-1-ylamino, 3-Cyanpropylamino,
5-Cyanpentylamino, 6-Cyanhexylamino, Methoxy-
carbonylmethylamino, Ethoxycarbonylmethylamino,
Butylcarbonylethylamino, Isobutoxycarbonylethyl-
amino, 1-Methoxycarbonyl-1-methyl-ethylamino,
10 1-Propoxycarbonyl-1-methyl-ethylamino, 1-Ethoxy-
carbonyl-1-ethyl-ethylamino, 1-Isobutoxycarbo-
nyl-1-ethyl-ethylamino, Methoxycarbonylpropyl-
amino, Methoxycarbonyl-pentylamino, Isopropoxy-
carbonyl-pentylamino, sek.-Butyloxycarbonyl-
15 pentylamino, 2-Ethoxycarbonyl-2-ethyl-butyl-
amino, Butoxycarbonylpentylamino, 5-(2,2-Di-
methylpropyloxycarbonyl)-pentylamino, N-Mor-
pholinocarbonylmethylamino, 1-(N,N-Diethyl-
aminocarbonyl)-ethylamino, 2-(N-Pyrrolidino-
20 carbonyl)-ethylamino, 3-(N-Piperidinocarbonyl)-
propylamino, 5-(N,N-Dimethylaminocarbonyl)-
pentylamino; 1-Cyancyclohex-1-ylamino, Dimethyl-
amino, Diethylamino, Pyrrolidino, Piperidino,
3,5-Dimethylmorpholino, N-Methyl-N-phenylamino,
25 Phenylamino, 2-Chlorphenylamino, 2,4,5-Trichlor-
phenylamino, 4-Fluorphenylamino, 2-, 3- oder 4-
Methylphenylamino, 3,5-Dimethylphenylamino, 2-,
3- oder 4-Trifluormethylphenylamino, 2-Chlor-5-
trifluormethylphenylamino, 4-Ethoxyphenylamino,
3,5-Dichlor-4-methoxyphenylamino, 4-Trifluor-
30 methoxyphenylamino, 4-Ethylthiophenylamino, 3-
Trifluormethylthiophenylamino, 4-Ethylsulfonyl-
phenylamino, 3-Trifluormethylsulfonylphenyl-
amino, 3,4-Methylendioxyphenylamino, 3,4-Di-

35

5 fluormethylenedioxyphenylamino, 3,4-(Tetrafluor-
ethylenedioxy)-phenylamino, 2,2,4,4-Tetrafluor-
benzodiox-1,3-en-6-ylamino; Methoxycarbonyl-
amino, Ethoxycarbonylamino, Butoxycarbonylamino
und 2-Ethylhexoxycarbonylamino steht,

10 R^4 für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, 2,2-Dime-
thylpropyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-
Propoxyethyl, 3-Methoxypropyl, 3-Ethoxypropyl,
3-Butoxypropyl, 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthio-
ethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Cyanethyl, 1-Me-
15 thyl-1-cyanoethyl, ω -Cyanpentyl, Allyl, Meth-
allyl, 2-Propinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl,
Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclo-
hexyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, n-Butyloxy,
sek.-Butyloxy oder n-Pentyloxy steht,

20 R^5 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-
Propyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Methoxyethyl, 2-
Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 3-Methoxypropyl,
3-Ethoxypropyl, 3-Butoxypropyl, 2-Methylthio-
ethyl, 2-Ethylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl,
25 2-Cyanethyl, 1-Methyl-1-cyano-ethyl, ω -Cyan-
pentyl, Allyl, Methallyl, 2-Propinyl, 1,1-
Dimethyl-2-propinyl oder Cyclohexyl steht,
oder

30 R^4 und R^5 zusammen mit dem Stickstoffatom für
Pyrrolidin, Piperidin, 2-Methylpiperidin, 3-
Methylpiperidin, 4-Methylpiperidin, Hexahydro-

35

5 1H-azepin, Morpholin, 2,6-Dimethylmorpholin,
Thiazolidin, N¹-Methylpiperazin oder N¹-Pro-
pylpiperazin stehen.

10 4. Acyloxythiophen-carbonamide gemäß Anspruch 1, wobei
in der allgemeinen Formel (I)

R¹ für Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, sek.-
Butyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

15 R² für Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl oder
Phenyl steht,

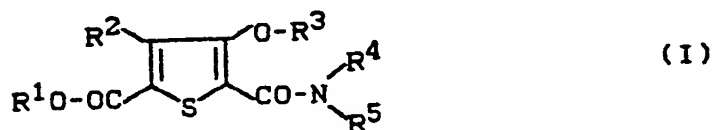
20 R³ für Methansulfonyl, Chlormethansulfonyl, Chlor-
ethansulfonyl, p-Toluylsulfonyl, Benzoyl, 3-
Methyl-, 4-Fluor-, 3-Trifluormethylbenzoyl;
Methylaminocarbonyl, N,N-Dimethyl-, 2-Methyl-2-
cyanethyl-, 5-Cyanpentyl-, 5-Butoxycarbonyl-
pentyl-, 5-(2,2-Dimethylpropoxycarbonyl)-pentyl-
aminocarbonyl; 2-, 3- und 4-Toluylaminocarbonyl;
25 3-Trifluormethyl-, 3-Trifluormethoxyphenyl-ami-
nocarbonyl oder 2-Ethylhexoxycarbonyl-aminocar-
bonyl steht,

30 R⁴ für Methyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl oder
Cyanpentyl steht und

R⁵ für Wasserstoff steht oder

35 R⁴ und R⁵ zusammen für Butanylen, Pentanylen oder 3-
Oxapentanylen stehen.

5. Verfahren zur Herstellung von Acyloxythiophen-carbon-
amiden der allgemeinen Formel (I)



in welcher

- R^1 für Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Fluoralkyl, Cyanalkyl, Alkenyl, Alkynyl oder für Cycloalkyl steht,
- R^2 für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
- R^3 für Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder für den Rest $-\text{OC}-\text{Q}$ steht, in dem
- Q für Alkyl steht, das gegebenenfalls gleich oder verschieden durch Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylthioalkoxy, Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy und Halogenphenoxy substituiert ist; für Alkenyl, das gegebenenfalls gleich oder verschieden durch Halogen, Phenyl, Halogenphenyl und Halogenalkylphenyl substituiert ist; für Alkynyl; für Cycloalkyl; für Alkoxy, das gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen oder Cyan; für Phenyl, das gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl, Halogen-

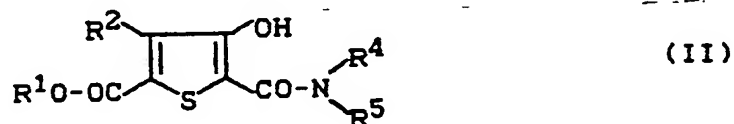
- 5 alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl und Halogenalkyl-
sulfonyl; für Pyridyl; für Monoalkylamino, wobei
der Alkylteil gegebenenfalls substituiert ist
durch Halogen, Cyan, Alkoxycarbonyl, Dialkyl-
aminocarbonyl, Alkanylenaminocarbonyl oder Oxa-
10 alkanylenaminocarbonyl; für 1-Cyancycloalkyl-
amino; für Dialkylamino; für Alkanylenamino; für
Oxaalkanylenamino; für N-Alkyl-N-phenylamino
oder Phenylamino steht, worin jeweils der Phe-
nylrest gegebenenfalls gleich oder verschieden
15 substituiert ist durch Halogen, Alkyl, Halogen-
alkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halo-
genalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsul-
fonyl, Alkanylendioxy, Halogenalkanylendioxy
oder durch $-O-CHal_2-O-CHal_2-$ oder für Alkoxy-
20 carbonylamino steht,
- R^4 für Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cyan-
alkyl, Fluoralkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl
oder Alkoxy steht,
- 25 R^5 für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthio-
alkyl, Fluoralkyl, Cyanalkyl, Alkenyl, Alkinyl
oder Cycloalkyl steht,
- oder
- 30 R^4 und R^5 gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an dem
sie stehen, für einen gegebenenfalls substitu-
ierten Heterocyclus stehen, welcher in der Al-
kylenkette durch weitere Heteroatome substitu-
35 iert sein kann,

dadurch gekennzeichnet, daß man

5

- a) ein 2-alkoxycarbonylsubstituiertes 4-Hydroxythiophen-5-carbonamid der Formel (II)

10



in welcher

15

R^1 , R^2 , R^4 und R^5 die obengenannten Bedeutungen haben,

mit einem Acylierungsmittel der Formel (III)

20



in der

25

R^3 die vorstehend genannte Bedeutung hat und

X für eine Abgangsgruppe steht,

umsetzt,

30

oder

- b) Verbindungen der Formel (II) mit einem Isocyanat der Formel (IV)

35

OCN-Y

(IV)

5

in welcher

10

15

20

Y für Alkyl steht, das gegebenenfalls gleich oder verschieden durch Halogen, Cyan, Alkoxy-carbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkanylenaminocarbonyl, Oxaalkanylenaminocarbonyl substituiert ist; für 1-Cyancycloalkyl, Alkoxy-carbonyl oder für Phenyl steht, das gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkanylendioxy, Halogenalkanylendioxy oder durch den Rest $-O-CHal_2-O-CHal_2-$,

umsetzt,

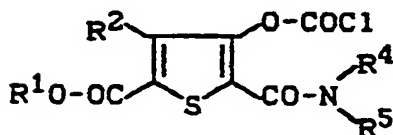
25

oder daß man

30

c) für den Fall, daß R^3 ein substituierter Aminocarbonylrest ist, in einer 1. Stufe ein Hydroxythiophencarbonamid der Formel (II) mit Phosgen in Gegenwart einer tertiären organischen Base umsetzt und das gebildete 4-(Chlorcarbonyloxy)-thiophen-5-carbonamid-Derivat der Formel (V)

35



(V)

in der

5

R^1 , R^2 , R^4 und R^5 die obengenannten Bedeutungen haben,

mit einem Amin der Formel (VI)

10



(VI)

15

in der

Y die oben angegebene Bedeutung hat und

Z für Wasserstoff oder für Alkyl steht oder

20

Y und Z zusammen für Alkanylen oder Oxyalkanylen stehen,

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer tertiären organischen Base, umgesetzt.

30

6. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Acyloxythiophen-carbonamid der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

35

7. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man Acyloxythiophen-carbonamide der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

- 5 8. Verwendung von Acyloxythiophen-carbonamiden der
Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Bekämpfung von Schädlingen.
- 10 9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Acyloxythiophen-carbonamide der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

15

20

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)